

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
	)	
Ju-hee CHO et al.	)	Group Art Unit: Unassigned
	)	
Application No.: Unassigned	)	Examiner: Unassigned
	)	
Filed: July 28, 2003	)	Confirmation No.: Unassigned
	)	
For: COMPOSITE ELECTROLYTE	)	
MEMBRANE AND FUEL CELL	)	
CONTAINING THE SAME	)	
	)	
	)	

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2003-8007

Filed: February 8, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: July 28, 2003

By: 

Charles F. Wieland III  
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

## **KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Industrial Property Office.

Application Number:            Patent Application No. 2003-8007

Date of Application:            8 February 2003

Applicant(s):                  Samsung SDI Co., Ltd.

7 March 2003

**COMMISSIONER**

1020030008007

2003/3/8

[Document Name] Patent Application  
[Application Type] Patent  
[Receiver] Commissioner  
[Reference No.] 0010  
[Filing Date] 2003.02.08  
[IPC] H01M  
[Title] Composite electrolyte membrane and fuel cell employing the same  
[[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.  
[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee  
[Attorney's code] 9-1998-000334-6  
[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee  
[Attorney's code] 9-1999-000227-4  
[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] CHO, Ju Hee  
[I.D. No.] 701001-2267910  
[Zip Code] 134-070  
[Address] 338-8 Myeongil-dong, Gangdong-gu,  
Seoul  
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] PAK, Chan Ho  
[I.D. No.] 680525-1551413  
[Zip Code] 137-131  
[Address] 108-206 Yangjae Woosung Apt., Yangjae 1-dong,

1020030008007

2003/3/8

[Nationality] Seocho-gu, Seoul  
Republic of Korea

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of  
the Patent Law and request and examination according to Art. 60 of  
the Patent Law, as Above.

Attorney  
Attorney

Young-pil Lee  
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	20 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	0 Sheet(s)	0 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	6 Claim(s)	301,000 won
[Total]	330,000 Won	

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)\_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출 원 번 호 : 10-2003-0008007  
Application Number

출 원 년 월 일 : 2003년 02월 08일  
Date of Application FEB 08, 2003

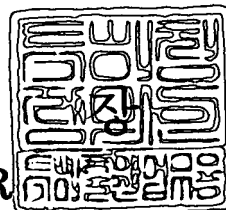
출 원 인 : 삼성에스디아이 주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2003 년 03 월 07 일

특 허 청

COMMISSIONER





1020030008007

출력 일자: 2003/3/8

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【권리구분】</b>	특허
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【참조번호】</b>	0010
<b>【제출일자】</b>	2003.02.08
<b>【국제특허분류】</b>	H01M
<b>【발명의 명칭】</b>	복합 전해질막 및 이를 채용한 연료전지
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Composite electrolyte membrane and fuel cell employing the same
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	삼성에스디아이 주식회사
<b>【출원인코드】</b>	1-1998-001805-8
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	이영필
<b>【대리인코드】</b>	9-1998-000334-6
<b>【포괄위임등록번호】</b>	1999-050326-4
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	이해영
<b>【대리인코드】</b>	9-1999-000227-4
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2000-004535-8
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	조주희
<b>【성명의 영문표기】</b>	CHO, Ju Hee
<b>【주민등록번호】</b>	701001-2267910
<b>【우편번호】</b>	134-070
<b>【주소】</b>	서울특별시 강동구 명일동 338-8
<b>【국적】</b>	KR
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	박찬호
<b>【성명의 영문표기】</b>	PAK, Chan Ho
<b>【주민등록번호】</b>	680525-1551413



1020030008007

출력 일자: 2003/3/8

【우편번호】	137-131
【주소】	서울특별시 서초구 양재1동 양재우성아파트 108동206호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	6 항 301,000 원
【합계】	330,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

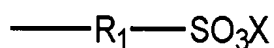


## 【요약서】

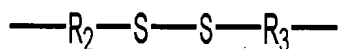
## 【요약】

본 발명은 극성 유기 연료의 크로스오버를 억제하는 복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지를 제공한다. 본 발명에서 제공하는 복합전해질막은, 규소원자에, 화학식 1로 표시되는 치환기 및 화학식 2로 표시되는 치환기가 결합된 개질실리카(modified silica); 및 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>은 2 내지 7 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, X는 수소원자 또는 알칼리금속이며; 상기 화학식 2에서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 2 내지 7 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌이다.

## 【대표도】

도 1

## 【색인어】

연료전지, 복합전해질막, 개질실리카



**【명세서】****【발명의 명칭】**

복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지{Composite electrolyte membrane and fuel cell employing the same}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 복합전해질막의 메탄올 투과도를 나타낸다.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> 본 발명은 연료전지에 관한 것이며, 더욱 상세하게는 연료전지용 복합전해질막 (composite electrolyte membrane) 및 이를 채용한 연료전지에 관한 것이다.
- <3> 연료전지는 연료와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 전기에너지를 생산하는 장치로서, 화력발전과는 달리 카르노 사이클을 거치지 아니하므로 그 이론적인 발전 효율이 매우 높다. 연료전지는 산업용, 가정용 및 차량구동용 전력의 공급뿐만아니라, 소형의 전기/전자 제품, 특히 휴대용 장치의 전력공급에도 적용될 수 있다.
- <4> 현재 알려져 있는 연료전지는, 사용되는 전해질의 종류에 따라 PEM (polymer electrolyte membrane, 고분자 전해질 막) 방식, 인산 (phosphoric acid) 방식, 용융탄산염 (molten carbonate) 방식, 고체산화물 (solid oxide) 방식 등으로 구분될 수 있으며, 사용되는 전해질에 따라 연료전지의 작동온도 및 구성 부품의 재질 등이 달라진다.



- <5>      연료전지는 애노드에 대한 연료 공급방식에 따라, 연료개질기를 통하여 연료를 수소부화가스로 전환시킨 후 애노드에 공급하는 외부개질형과, 기체 또는 액체 상태의 연료를 직접 애노드에 공급하는 연료직접공급형 또는 내부개질형으로 구분될 수 있다.
- <6>      연료직접공급형의 대표적인 예는 직접메탄올연료전지 (direct methanol fuel cell)이다. 직접메탄올연료전지는 일반적으로 연료로서 메탄올 수용액을, 전해질로서 수소이온전도성 고분자전해질막을 사용한다. 직접 메탄올 연료전지는, 외부개질기를 필요로 하지 않으며, 연료의 취급이 용이하기 때문에, 연료전지의 다양한 종류 중에서 소형화 가능성이 가장 높은 종류인 것으로 알려져 있다.
- <7>      직접메탄올연료전지의 전기화학적 반응과정은, 연료가 산화되는 애노드 반응과, 수소이온과 산소의 환원에 의한 캐소드 반응으로 구성되며, 반응식은 다음과 같다.
- <8>      애노드 반응 :  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- + \text{CO}_2$
- <9>      캐소드 반응 :  $1.5 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$
- <10>      전체 반응 :  $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- <11>      상기 반응식에 나타난 바와 같이, 애노드에서는 메탄올과 물이 반응하여 이산화탄소, 6개의 수소이온 및 6개의 전자가 생성되며, 생성된 수소이온은 고분자전해질막을 매체로 하여 캐소드로 이동한다. 캐소드에서는 수소이온, 외부회로를 통해 전달된 전자 및 산소가 반응하여 물이 생성된다. 직접메탄올연료전지의 전체 반응은 메탄올과 산소가 반응하여 물과 이산화탄소를 생성하는 것이고, 이 과정에서 메탄올의 연소열에 해당하는 에너지의 상당량이 전기에너지로 전환된다.



- <12>       상기 수소이온전도성 고분자전해질막은 애노드에서 산화반응에 의해 발생한 수소이온이 캐소드로 이동하기 위한 통로 역할을 할 뿐만아니라, 애노드와 캐소드를 분리시키는 격리막의 역할도 한다. 상기 고분자전해질막은, 수소이온을 신속하게 대량으로 이동시키기 위해 높은 이온전도도를 가져야 하며, 전기화학적 안전성, 격리막으로서의 기계적 강도, 작동온도에서의 열안정성, 이온전도저항을 줄이기 위한 박막화의 용이성, 및 액체함습에 대한 내팽윤성 등의 요건을 충족해야 한다.
- <13>       고분자전해질막의 재료로서는, 일반적으로, 불소화 알킬렌으로 구성된 주쇄와 말단에 술폰산기를 갖는 불소화비닐 에테르로 구성된 측쇄를 갖는 술포네이트고불화폴리머 (예: Nafion : Dupont사의 상표) 가 사용되고 있다. 이러한 고분자전해질막은 친수성을 가지고 있으며, 적정량의 물을 함습함으로써 이온전도성을 발휘하게 된다.
- <14>       직접메탄올연료전지의 애노드에 메탄올수용액이 연료로서 공급되면, 미반응된 메탄올은 친수성을 갖는 고분자전해질막으로 확산되고, 이는 메탄올 크로스오버 (cross-over)를 발생시키게 되며, 결과적으로 연료전지의 성능감소가 심각한 수준에 이르게 된다. 이러한 메탄올 크로스오버를 방지하기 위해서는 미반응 메탄올의 양을 줄여야 한다. 일반적으로 6 ~ 16 중량%의 저농도 메탄올 수용액을 사용함으로써 미반응 메탄올의 양을 줄인다. 그러나 저농도 메탄올 수용액 연료를 사용하면, 연료전지의 작동 효율이 저하된다는 것은 자명하다. 또한, 메탄올이 고분자전해질막을 투과하면 캐소드 측매의 피독현상이 발생하여 연료전지의 수명이 저하된다. 이러한 문제는 메탄올 뿐만아니라 다른 극성 유기화합물을 포함하는 연료를 사용하는 경우에도 공통적으로 발생할 것이다.

<15> 이러한 이유로, 메탄올, 에탄올 등과 같은 극성 유기 연료의 크로스오버를 방지하기 위한 노력이 활발하게 진행되고 있다.

<16> 미국특허 제5,409,785호, 제5,795,668호, 제6,054,230호, 제6,242,122호, 제5,981,097호, 제6,130,175호 등은 다층구조를 갖는 전해질막을 개시하였다.

<17> 미국특허 제5,795,496호, 제6,510,047호, 제6,194,474호 등은 내열성 폴리머로 구성된 전해질막을 개시하였다.

<18> 미국특허 제5,919,583호, 제5,849,428호 등은 수소이온전도성을 갖는 무기입자를 함유하는 전해질막을 개시하였다.

<19> 미국특허 제4,985,315호는 비정질 수소이온전도성 물질을 함유하는 전해질막을 개시하였다. 미국특허 제5,672,439호는 2중 촉매층을 구비한 전극의 사용을 개시하였다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 본 발명은 극성 유기 연료의 크로스오버를 억제하는 복합전해질막 및 이를 채용한 연료전지를 제공한다.

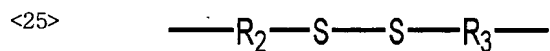
#### 【발명의 구성 및 작용】

<21> 본 발명에서 제공하는 복합전해질막은, 규소원자에 화학식 1로 표시되는 치환기 및 화학식 2로 표시되는 치환기가 결합된 개질실리카(modified silica); 및 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다.

<22> <화학식 1>

<23>  $\text{—R}_1\text{—SO}_3\text{X}$

<24> <화학식 2>



<26> 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>은 2 내지 7 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, X는 수소원자 또는 알칼리금속이며; 상기 화학식 2에서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 2 내지 7 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌이다.

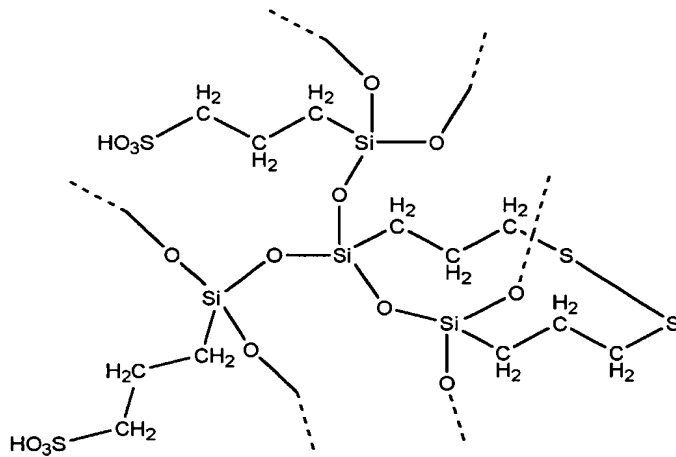
<27> 2 내지 7 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌의 예로서는 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- 등이 있다.

<28> 상기 개질실리카는, 예를 들면, 3-프로필트리메톡시메르캅토실란 (3-propyltrimethoxymercaptosilane), 4-부틸트리메톡시메르캅토실란 (4-butyltrimethoxymercaptosilane), 3-프로필트리에톡시메르캅토실란 (3-propyltriethoxymercaptosilane), 4-부틸트리에톡시메르캅토실란 (4-butyltriethoxymercaptosilane), 등을 가수분해법 또는 졸-겔법으로 중합한 후, 술폰화 시킴으로써 제조될 수 있다.

<29> 상기 개질실리카의 일예는 화학식 3과 같다.

<30> <화학식 3>

&lt;31&gt;



<32>      상기 화학식 3에서, 통상적인 실리카에서 나타나는 바와 같이, 각각의 규소원자는 인접하는 규소원자와 -O- 결합을 통하여 서로 연결되어 있다. 다만, 일부의 규소원자에는 프로판술폰산기 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ )가 결합되어 있고, 다른 일부의 규소원자에는 술피드기 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ )가 결합되어 있으며, 상기 디술피드기에는 두개의 규소원자가 결합되어있다.

<33>      디술피드 결합은 전해질막의 스웰링을 억제하는 역할을 하며, 술폰산기는 이온전도도를 향상시키는 역할을 한다. 본 발명의 복합전해질막에 있어서, 상기 개질실리카는 고분자 매트릭스 내의 기공을 기계적으로 막으며, 상기 디술피드 결합이 전해질막의 스웰링을 억제하기 때문에, 메탄올과 같은 극성 유기연료가 전해질막으로 침투하는 현상이 억제된다. 결과적으로, 본 발명의 복합전해질막은 메탄올과 같은 극성유기연료의 크로스오버를 매우 억제할 수 있다.

<34>      상기 개질실리카에 있어서, 상기 개질실리카 내의 규소원자 중, 화학식 1로 표시되는 술폰산계열의 치환기가 결합된 규소원자의 비율이 너무 작으면, 복합전해질막의 이온

전도도가 과도하게 저하될 가능성이 있으며, 상기 비율이 너무 크면, 복합전해질막의 스웰링억제효과가 미약할 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 상기 개질실리카 내의 규소원자 중, 화학식 1로 표시되는 술포산계열의 치환기가 결합된 규소원자의 비율은 약 10 내지 약 40 %인 것이 더욱 바람직하다.

<35>       상기 개질실리카에 있어서, 상기 개질실리카 내의 규소원자 중, 화학식 2로 표시되는 디설피드계열의 치환기가 결합된 규소원자의 비율이 너무 작으면, 복합전해질막의 스웰링억제효과가 미약할 수 있으며, 상기 비율이 너무 크면, 복합전해질막이 고정화되어 쉽게 깨지거나 복합전해질막의 이온전도도의 저하가 발생할 가능성이 있다. 이러한 점을 고려하여, 상기 개질실리카 내의 규소원자 중, 화학식 2로 표시되는 디설피드계열의 치환기가 결합된 규소원자의 비율은 약 30 내지 약 70 %인 것이 더욱 바람직하다.

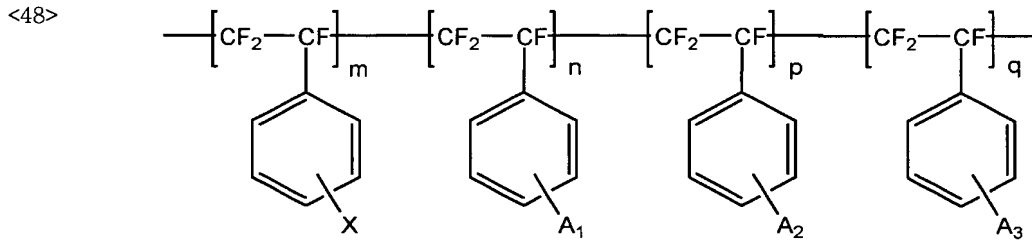
<36>       본 발명의 복합전해질막 중의 상기 개질실리카의 함량이 너무 작으면 메탄올과 같은 극성유기연료의 침투를 억제하는 효과가 미약할 수 있다. 상기 함량이 너무 크더라도 상기 효과는 포화될 수 있으며, 더욱이 상기 폴리머의 함량이 상대적으로 과다하게 감소되므로 복합전해질막의 기계적강도에 악영향을 미칠 수 있다. 이러한 점을 고려하여, 본 발명의 복합전해질막 중의 상기 개질실리카의 함량은 약 2 내지 약 20 중량% 정도로 할 수 있다.

<37>       상기 개질실리카는 고분자 매트릭스 내의 미세기공을 기계적으로 채우는 역할을 하므로, 상기 개질실리카의 입자크기는 나노-스케일인 것이 더욱 바람직하다. 구체적인 예를 들면, 상기 개질실리카의 입자크기는 약 2 내지 약 10 nm 정도 일 수 있다.

- <38> 본 발명에 사용되는 양이온교환기를 갖는 폴리머에 있어서, 상기 양이온교환기는, 예를 들면, 술폰산기, 카르복실기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기, 술폰아미드기 및 히드록시기 중에서 선택될 수 있다.
- <39> 양이온 교환기를 갖는 폴리머의 구체적인 예를 들면, 양이온교환기를 갖는 폴리머로서, 트리플루오로에틸렌 (trifluoroethylene), 테트라플루오로에틸렌 (tetrafluoroethylene), 스티렌-디비닐 벤젠 (styrene-divinyl benzene),  $\alpha, \beta, \beta$ -트리플루오로스티렌 ( $\alpha, \beta, \beta$ -trifluorostyrene), 스티렌 (styrene), 이미드 (imide), 술폰 (sulfone), 포스파젠 (phosphazene), 에테르에테르 케톤 (etherether ketone), 에틸렌 옥사이드 (ethylene oxide), 폴리페닐렌 설파이드 (polyphenylene sulfide) 또는 방향족기 (aromatic group) 의 호모폴리머 (homopolymer) 및 코폴리머 (copolymer) 및 이들의 유도체 등이 있으며, 이들 폴리머는 단독 또는 조합으로 사용될 수 있다.
- <40> 더욱 바람직하게는, 상기 양이온교환기를 갖는 폴리머는, 그 주쇄 및 측쇄의 탄소 원자에 결합되어 있는 불소원자의 갯수 및 수소원자의 갯수의 총합 중 에서 불소원자의 갯수가 90% 이상인, 고불화폴리머 (highly fluorinated polymer)를 포함할 수 있다.
- <41> 또한, 상기 양이온교환기를 갖는 폴리머는, 측쇄의 말단에 양이온교환기로서 술포네이트 (sulfonate)를 가지며, 그 주쇄 및 측쇄의 탄소원자에 결합되어 있는 불소원자의 갯수 및 수소원자의 갯수의 총합 중 에서 불소원자의 갯수가 90% 이상인, 술포네이트고 불화폴리머 (highly fluorinated polymer with sulfonate groups)를 포함할 수 있다.
- <42> 양이온교환기를 갖는 폴리머로서는, 예를 들면, 미국특허 제3,282,875호, 제4,358,545호, 제4,940,525호, 제5,422,411호 등에 기재되어 있는 것들을 이용할 수 있다



- <43> 예를 들어,  $\text{MSO}_2\text{CFR}_f\text{CF}_2\text{O}[\text{CFYCF}_2\text{O}]_n\text{CF}=\text{CF}_2$  단량체로부터 만들어지는 호모폴리머, 상기 단량체; 및 에틸렌, 할로젠화 에틸렌, 퍼플루오리네이티드  $\alpha$ -올레핀, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 중에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 만들어지는 코폴리머가 이용될 수 있다. 이때,  $R_f$ 는 불소, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기 중에서 선택되는 라디칼이며, Y는 불소, 트리플루오로메틸기 중에서 선택되는 라디칼이며, n은 1 내지 3의 정수이며, M은 불소, 히드록실기, 아미노기, -OMe기 중에서 선택되는 라디칼이다. 이때 Me는 알칼리금속, 4차 암모늄기 중에서 선택되는 라디칼이다.
- <44> 또한, 불소로 실질적으로 치환된 카본 주쇄와
- <45>  $-\text{O}-[\text{CFR}'_f]_b[\text{CFR}_f]_a\text{SO}_3\text{Y}$ 로 표시되는 펜던트기 (pendant groups)를 갖는 폴리머도 양이온교환기를 갖는 폴리머로서 이용될 수 있다. 이때, a는 0 내지 3이며, b는 0 내지 3이며, a+b는 적어도 1이며,  $R_f$  및  $R'_f$ 는 각각, 할로젠원자, 불소로 실질적으로 치환된 알킬기 중에서 선택되며, Y는 수소 또는 알칼리금속이다.
- <46> 또 다른 예로는, 불소치환된 주쇄와  $\text{ZSO}_2-[\text{CF}_2]_a-[\text{CFR}_f]_b-\text{O}-$ 로 표시되는 펜던트기 (pendant groups)를 갖는 술포닉 플루오로폴리머가 있다. 이때, Z는 할로젠, 알칼리금속, 수소, 또는 -OR기이며, 이때 R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 아릴기 (aryl radical)이며; a는 0 내지 2이며; b는 0 내지 2이며; a+b는 0이 아니며;  $R_f$ 는 F, Cl, 탄소수 1 내지 10의 퍼플루오로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 플루오로 클로로알킬기 중에서 선택된다.
- <47> 그 밖의 예로는,



<49> 로 표시되는 폴리머가 이용될 수 있다. 이때,  $m$ 은 0보다 큰 정수이며,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  중의 적어도 하나는 0보다 큰 정수이며;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ 는 알킬기, 할로젠원자,  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1}$  ( $y$ 는 0보다 큰 정수 이다), OR기 ( $R$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 중에서 선택된다),  $\text{CF}=\text{CF}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{OH}$  중에서 선택되며;  $X$ 는  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OSO}_3\text{H}$ ,  $\text{OPO}_3\text{H}_2$ ,  $\text{OArSO}_3\text{H}$  ( $\text{Ar}$ 은 방향족이다),  $\text{NR}_3^+$  ( $R$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 중에서 선택된다),  $\text{CH}_2\text{NR}_3^+$  ( $R$ 은 알킬기, 퍼플루오로알킬기, 아릴기 중에서 선택된다) 중에서 선택된다.

<50> 본 발명의 복합전해질막의 두께에 대하여 특별한 제한은 없으나, 상기 두께가 너무 얇으면 복합전해질막의 강도가 과도하게 저하되고, 상기 두께가 너무 두꺼우면 연료전지의 내부저항이 과도하게 증가할 수 있다. 이러한 점을 고려하여 상기 복합전해질막의 두께는 약 30 내지 약  $200\mu\text{m}$  정도로 할 수 있다.

<51> 이하에서는, 본 발명의 복합전해질막을 채용한 연료전지의 구현예에 대하여 설명한다.

<52> 본 발명의 복합전해질막은 폴리머전해질을 포함하는 전해질막을 사용할 수 있는 모든 종류의 연료전지, 예를 들면, 수소를 포함하는 가스를 애노드에 공급하는 PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell), 메탄올과 물의 혼합증기 또는 메탄올수용액

을 애노드에 공급하는 직접메탄올연료전지 등에 적용될 수 있다. 특히, 직접메탄올연료전지에 더욱 유용하게 적용될 수 있다.

<53> 본 발명에서는, 산소의 환원반응이 일어나는 캐소드; 연료의 산화반응이 일어나는 애노드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드의 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서, 상기 전해질막으로서 앞에서 설명한 본 발명에 따른 복합전해질막을 사용하는 연료전지를 제공한다.

<54> 상기 캐소드는 산소의 환원반응을 촉진시키는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층은 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다. 상기 촉매로서는, 예를 들면, 백금담지카본촉매 (Pt/C촉매) 가 사용될 수 있다.

<55> 상기 애노드는, 수소, 메탄올, 에탄올 등과 같은 연료의 산화반응을 촉진시키는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층은 촉매 입자와 양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함한다. 상기 촉매의 구체적인 예를 들면, 백금담지카본촉매, 백금-루테튬담지카본촉매 등이 있다. 특히, 백금-루테튬담지카본촉매는 수소 이외의 유기연료를 애노드에 직접 공급하는 경우에 유용하다.

<56> 상기 캐소드와 애노드에 사용되는 촉매는, 촉매금속입자 그 자체이거나, 촉매금속입자와 촉매담체를 포함하는 담지촉매일 수 있다. 담지촉매의 경우에, 상기 촉매담체로서는, 예를 들면, 탄소 분말과 같이, 전도성을 가지며 촉매금속입자를 담지할 수 있는 미세기공 (micropore) 을 갖는 고체입자가 사용될 수 있다. 탄소 분말의 예로서는, 카본블랙, 케첸블랙, 아세틸렌블랙, 활성탄소분말, 탄소나노섬유분말, 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 양이온교환기를 갖는 폴리머로서는 앞에서 설명한 폴리머가 사용될 수 있다.

- <57>       상기 캐소드와 애노드의 촉매층은 상기 복합전해질막과 접촉하고 있다.
- <58>       상기 캐소드와 애노드는 촉매층 외에 가스확산층을 더 포함할 수 있다. 가스확산층은 전기전도성을 갖는 다공성 재료를 포함한다. 가스확산층은 집전체의 역할과 반응물과 생성물의 출입통로의 역할을 한다. 가스확산층으로서는, 예를 들면, 카본페이퍼, 더욱 바람직하게는 발수처리된 카본페이퍼, 더더욱 바람직하게는 발수처리된 카본블랙층이 도포된 발수처리된 카본페이퍼일 수 있다. 발수처리된 카본페이퍼는, PTFE (polytetrafluoroethylene) 등과 같은 소수성 고분자를 포함하고 있으며, 상기 소수성 고분자는 소결 (sintering) 되어 있다. 가스확산층의 발수처리는, 극성액체반응물과 기체반응물에 대한 출입통로를 동시에 확보하기 위한 것이다. 발수처리된 카본블랙층을 갖는 발수처리된 카본페이퍼에 있어서, 발수처리된 카본블랙층은 카본블랙; 및 소수성 바인더로서 PTFE 등과 같은 소수성 고분자를 포함하고 있으며, 앞에서 설명한 바와 같은 발수처리된 카본페이퍼의 일면에 부착되어 있다. 발수처리된 카본블랙층의 상기 소수성 고분자는 소결되어 있다.
- <59>       상기 캐소드와 애노드의 제조는 여러 문헌에 공지된 다양한 방법으로 이루어질 수 있으므로, 여기에서는 상세히 설명하지 않는다.
- <60>       본 발명의 연료전지의 애노드에 공급될 수 있는 연료로서는 수소, 메탄올, 에탄올 등이 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는, 극성 유기 연료 및 물을 포함하는 액상 연료를 상기 애노드에 공급할 수 있다. 상기 극성 유기 연료로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올 등이 사용될 수 있다.
- <61>       더더욱 바람직하게는, 상기 액상 연료는 메탄올수용액이다. 본 발명의 연료전지는, 상기 나노복합전해질막에 의하여 극성 유기 연료의 크로스오버 현상이 매우 억제되므로,

더욱 고 농도의 메탄올수용액을 사용할 수 있다. 이러한 점은 종래의 직접메탄올연료전지에서는, 메탄올 크로스오버 현상 때문에, 일반적으로 6 ~ 16 중량%의 저농도 메탄올 수용액을 사용하는 것과 명확히 대비된다. 또한 저농도의 메탄올수용액을 사용하는 경우에도, 상기 나노복합전해질막에 의하여 극성 유기 연료의 크로스오버 현상이 더욱 억제되므로, 본 발명의 연료전지는 더욱 향상된 수명 및 효율을 갖는다.

<62> 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명의 복합전해질막을 제조하는 방법의 일예를 상세히 설명한다. 하기 실시예의 방법은 미리 준비된 고분자전해질막 내에 개질실리카를 형성시키는 인-시투법 (in-situ method)을 설명한다.

<63> <실시예>

<64> 나피온막(nafion membrane)의 준비

<65> 나피온은 듀폰사에서 상업적으로 제공하는, 술폰산기를 포함하는 고불화폴리머 또는 상기 폴리머로 이루어진 전해질막의 상품명이다. 본 실시예에서 사용된 나피온막은 나피온 115이다. 상기 나피온막을 120℃의 진공오븐 (vacuum oven)에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 나피온막을 멤브레인키트 (membrane kit)에 고정시켰다.

<66> 복합전해질막의 제조

<67> 워터재킷 (water jacket)이 구비된 반응기의 워터재킷에 약 30℃의 물을 순환시켰다. 반응기의 상부에 응축기를 설치하였다. 냉각순환기를 사용하여 응축기에 5℃의 물을 순환시켰다.

<68> 반응기에, n-헥산올 (n-hexanol) 9.522 g, 디옥틸술포숙시네이트 (dioctylsulfosuccinate)의 나트륨염 1.553 g 을 투입하였다. 교반기를 작동하여, 디옥틸

술포숙시네이트 (dioctylsulfosuccinate)의 나트륨염을 n-헥산올에 용해시켰다. 그리고 나서, 반응기에 사이클로헥산 (cyclohexane) 100 g을 더 투입하였다.

<69> 반응기 내에 있는 용액속으로 멤브레인키트에 고정된 나피온막을 집어넣었다. 그리고 나서, 암모니아수 2 ml를 반응기에 더 투입하였다. 이때, 흰색 침전물이 발생하였다.

<70> 약 30분 후에, 3-프로필트리메톡시메르캡토실란 (3-propyltrimethoxymercaptosilane) 2.358 g을 반응기에 천천히 투입하였다. 약 96 시간 동안 반응을 진행시켰다.

<71> 이와 같이 처리된 나피온막에 대해서, 에탄올 세척, 100℃에서 1 시간 동안 진공건조, 아세톤 세척, 100℃에서 1 시간 동안 진공건조 등의 처리를 순차적으로 실시하였다.

<72> 이와 같이 세척 및 건조된 나피온막을 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 담근 후, 100℃에서 1 시간 동안 가열하였다. 그리고 나서, 나피온막을 증류수로 세척한 후 100℃에서 1 시간 동안 진공건조함으로써, 복합전해질막을 완성하였다.

<73> 한편, 규소원자에 결합되는 디설피드기와 술포산기의 비율은 황산수용액의 농도, 온도, 처리시간 등으로 조절할 수 있다. 예를 들면, 황산수용액의 농도가 증가할 수록, 황산수용액의 온도가 증가할 수록, 황산수용액 처리 시간이 증가할 수록 술포산기의 결합비율이 증가한다.

<74> 복합전해질막의 특성 평가

<75> 실시예 1에서 얻은 복합전해질막 중의 개질실리카의 함량을 ICP로 측정한 결과는 3 중량%이었다. XPS를 이용하여 개질실리카의 디설피드기의 치환도를 측정한

결과는 54%이었으며, 숄폰산기의 치환도는 20%이었다. 실시예 1의 복합전해질막의 이온 전도도와 나피온 115의 이온전도도를 4점탐침법으로 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

<76> 【표 1】

	이온전도도 (S/cm)		
	30 °C	50 °C	75 °C
실시예 1	0.12	0.16	0.21
나피온 115	0.14	0.18	0.23

<77> 표 1에 나타난 바와 같이 실시예 1의 복합전해질막의 이온전도도는, 나피온 115의 이온전도도와 대등하며, 연료전지에 채용되기에 적합한 수준의 수치를 보이고 있다.

<78> 실시예 1의 복합전해질막의 메탄올 투과도와 나피온 115의 메탄올 투과도를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 이때, 메탄올 투과도의 측정은, 확산챔버(diffusion chamber)에서 1몰 농도의 메탄올수용액을 사용하여, 메탄올 확산계수를 측정함으로써 수행되었다. 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 복합전해질막의 메탄올 투과도는, 나피온 115의 메탄올 투과도의 약 50%에 불과한 수준으로서, 현저하게 개선되었음을 알 수 있다.

#### 【발명의 효과】

<79> 본 발명의 복합전해질막은 메탄올과 같은 극성 유기 연료의 침투를 억제하는 매우 향상된 성능을 가지고 있을 뿐만아니라 적절한 이온전도도를 가지고 있다. 본 발명의 나노복합전해질막을 직접메탄올연료전지에 사용하면, 메탄올의 크로스오버가 억제되며, 그에 따라 연료전지의 작동효율 및 수명이 향상될 수 있다.

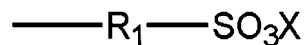
## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

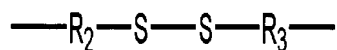
규소원자에, 화학식 1로 표시되는 치환기 및 화학식 2로 표시되는 치환기가 결합된  
개질실리카 (modified silica); 및

양이온교환기를 갖는 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합전해질막.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>은 2 내지 7 개의 탄소원자를 갖는 알킬렌이며, X는 수소원자  
또는 알칼리금속이며; 상기 화학식 2에서 R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 2 내지 7 개의 탄  
소원자를 갖는 알킬렌이다.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 개질실리카의 함량은 2 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하  
는 복합전해질막.

## 【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 개질실리카의 입자크기는 2 내지 10 nm인 것을 특징으로  
하는 복합전해질막.



**【청구항 4】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머의 양이온교환기는 술폰산기, 카르복실기, 인산기, 이미드기, 술폰이미드기 및 술폰아미드기 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 복합전해질막.

**【청구항 5】**

제 1 항에 있어서, 상기 폴리머는, 측쇄의 말단에 양이온교환기로서 술폰산기를 가지며, 그 주쇄 및 측쇄의 탄소원자에 결합되어 있는 불소원자의 갯수와 수소원자의 갯수의 총합 중에서 불소원자의 갯수가 90% 이상인, 술폰네이트고불화폴리머 (highly fluorinated polymer with sulfonate groups)인 것을 특징으로 하는 복합전해질막.

**【청구항 6】**

산화제의 환원반응이 일어나는 캐소드, 연료의 산화반응이 일어나는 애노드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 위치하는 전해질막을 포함하는 연료전지에 있어서,

상기 전해질막은 제 1 항 내지 제 5 항에 따른 복합전해질막인 것을 특징으로 하는 연료전지.

## 【도면】

【도 1】

